

明 細 書

電気化学式ガスセンサ

技術分野

- [0001] 本発明は、通気性隔膜を介して被検出ガスを取り込み、作用極部材と対極部材との間に生じる酸化、還元電流を検出信号とする電気化学式ガスセンサに関する。

背景技術

- [0002] 電気化学式ガスセンサは、電解液を収容した容器の一部にガスの透過が可能な多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を張設し、これの電解液側に被検出ガスに対して触媒作用を有し、かつ導電性を有する触媒電極層を形成するとともに、触媒電極層から離間させて配置された対極部材との間に流れる電解電流を検出するように構成されている。

このような電気化学式ガスセンサによりアルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)、シラン(SiH_4)、ゲルマン(GeH_4)、ジボラン(B_2H_6)等のハイドライドガスを検出すると、大気中に存在するオゾンや塩化水素の影響を受けて目的ガスの測定精度が低下するという問題がある。

また、このような電気化学式ガスセンサにより大気中の二酸化窒素を検出しようとする、比較的高い濃度で存在するオゾンの影響を受けるため、二酸化窒素の測定精度が低下するという問題がある。

なお、本発明の作用極部材と類似する構成を備えた特許文献1には、塩素、硫化水素に対して高い感度を有するセンサであり、ハイドライドガスや、二酸化窒素に対する顕著な効果を期待できる構成は開示されていない。

すなわち、特許文献1に開示されたガスセンサは、基本的には導電性物質をポリテトラフルオロエチレンに分散させた疎水性多孔質膜を検知電極(作用極)として使用するもので、これの表面に形成された金、白金、銀、パラジウムの薄膜はあくまで補助材でしかなく、さらに電解液も塩化カリウムである。

- [0003] このようにリード部が、作用極に接触するように配置されている関係上、電解液とも接触することになり、電解液が強酸性のものである場合には耐食性の点から白金など

の貴金属を使用する必要がありコストが上昇し、またリード部と隔膜(作用極)とのわずかな間隙から電解液が漏洩するため、厳重なシール構造を必要とするなどの問題がある。

また、特許文献1に開示されたガスセンサは、基本的には導電性物質をポリテトラフルオロエチレンに分散させた疎水性多孔質膜を検知電極(作用極)として使用し、疎水性多孔質膜に導電体を接しさせて検出信号を取り出すことが記載されているが、疎水性多孔質膜をチューブ状に形成したもので、被検出ガスを取り込むためや、電解液との封止のための構造が特殊化し、構造が複雑化するという問題がある。

特許文献1:特開平1-239446号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、ハイドライドガスに対する検出感度の向上と、塩化水素やオゾンによる干渉誤差を可及的に抑えることができる電気化学式ガスセンサを提供することである。

また本発明の他の目的は、リード部を電解液から隔離して配置するとともに、リード部と隔膜とのコンタクトを高い信頼性で確保することができる新規な電気化学式ガスセンサを提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] このような課題を達成するために請求の範囲1の発明においては、通気性隔膜を介して被検出ガスを電解液に取り込み、前記通気性隔膜に形成された電極触媒層と対極との間の流れる電解電流により被検出ガスの濃度を検出する電気化学式ガスセンサにおいて、前記通気性隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成され、前記通気性隔膜の電解液側に電極触媒層を形成して構成されている。

[0006] また請求の範囲6の発明においては、接液面側に被検出ガスと反応する作用極を備え、前記被検出ガスの透過が可能で、かつ撥水性を備えた隔膜と、電解液及び対極を収容する容器と、前記作用極及び前記対極から検出信号を取り出すリード部とからなる電気化学式ガスセンサにおいて、前記隔膜が導電性を有し、前記リード部が

前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、その背面を前記容器を構成する部材により前記隔膜に圧接されている。

発明の効果

- [0007] 請求の範囲1の発明によれば、ジボラン、ゲルマン、シラン、アルシン、セレン化水素、ホスフィン等のハイドライドガスを測定する目的で使用した場合には、オゾンや塩化水素による干渉を排除して高い感度で、しかも長期間安定して検出することができる。

また、大気中に存在する二酸化窒素を測定する目的で使用した場合には、大気に比較的高濃度で含まれているオゾンの影響を排除して二酸化窒素だけを高い精度と感度で測定することができる。

- [0008] 請求の範囲6の発明によれば、リード部が隔膜により電解液と分離されているため、電解液による腐食を受けることがなく、また隔膜の電解液側にはリード部などの凸部となる介在物が存在しないため、可及的に平面を維持できて容器との間の液密性を確保しつつ、かつ容器を構成する部材に圧接されるため確実なコンタクトを図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の電気化学式ガスセンサの一実施例を示す断面図である。
[図2]同上電気化学式ガスセンサのリード部近傍(図1の符号Aの領域)を拡大して示す図である。
[図3]本発明の電気化学式ガスセンサの他の実施例を示す断面図である。
[図4]本発明の電気化学式ガスセンサの他の実施例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] そこで、以下に本発明の詳細を図示したこの実施例に基づいて説明する。

図1は、本発明の電気化学式ガスセンサの一実施例を示すものであって、硫酸からなる電解液6を収容する容器1の相対向する壁には貫通孔からなる窓2、3が形成され、作用極部材4'(通気性隔膜4及び電極触媒層13)と対極部材5'(通気性隔膜5及び電極14)がそれぞれ張設され、電解液6とは反対側の面にそれぞれリード部7、8が配置され、リード部7、8の外側に環状パッキン9、10を介装して固定リング11、1

2により固定されている。

なお、電解液6を構成する硫酸は、吸湿性を有するため、環境の相対湿度が3乃至96%RHの範囲であれば10〜70wt%(1乃至11.5mol/dl)となる。

[0011] 次に作用極部材4'について説明する。

作用極部材は、ハイドライドガスの透過が可能な通気性隔膜4と、これの一方の面に金(Au)の薄膜からなる電極触媒層13とにより構成されている。

電極触媒層13となる金の薄膜は、金(Au)を蒸着したり、スパッタリングしたり、イオンプレーティングして形成されている。

[0012] 一方、隔膜4は、次の工程で製造されている。

アセチレンカーボンブラックの微粉末に界面活性剤を添加して、超音波分散機により十分に分散させる。ついでフッ素系樹脂の微粉末を添加して分散混合し、イソプロピルアルコールを加えて分散物を凝縮させてろ過し、乾燥させる。

[0013] 乾燥物に溶剤ナフサで十分に混練して膜状にロール圧延し、ナフサを揮散させてシートを得る。このシートをエチルアルコールを収容したる抽出機に入れて界面活性剤を除去し、乾燥後にホットプレスしてガスの透過が可能なシートを得る。

[0014] なお、フッ素系樹脂粉末としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン(FEP)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニールエーテル共重合体(PEA)、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PPCTFE)など、微粉末化が可能なフッ素系の樹脂を使用することができる。

[0015] そして、各リード部7、8は、それぞれ容器1に穿設された貫通孔からなる引き出し孔15、16から外部に引き出され、必要に応じてプラグ17、18を介装して接着剤19、20により封止されている。

[0016] この実施例によれば、図2に窓2の側を代表して示したように、窓2(3)を区画する容器1の壁面1a(1b)と隔膜4(5)との間には従来のようにリード部などの介在物が存在しないため、均一に圧接されて液密構造を容易に構成できる。

また、隔膜4(5)の表面側、つまり電解液6に非接触な面に圧接されたリード部7、8の先端部7a(8a)が作用極部材を構成する隔膜4の導電性により電極触媒層13と導

電関係を形成する。

[0017] なお、この実施例では、対極部材も作用極部材と同様に導電性を有する隔膜5に、金(Au)の電極層14を形成して構成されているから、電解液6に非接触な面に圧接されたリード部8の、扁平に成形された先端部8aが隔膜5の導電性により電極層14と導電関係を形成する。

[0018] このように、リード部7、8は、隔膜4、5により電解液6と完全に隔離されているため、卑貴金属で構成されていても、腐食を受けることがなく、材料費の低減を図ることができる。

[0019] なお、この実施例では、対極部材を作用極部材と同種の構造としているが、作用極形成材料である白金(Pt)やルテニウム(Ru)を電解液6に浸漬してリード部8により外部に引き出すようにしても同様の作用を奏することは明らかである。

[0020] この実施例においてガス取入口である窓2から流入した被検出ガスは、作用極部材4'の隔膜4の細孔を通過して電極触媒層13に到達し、対極部材の電極層14との間に被検出ガスの濃度に対応する電解電流が流れるから、この電流を検出することにより被検出ガスの濃度を測定することができる。

[0021] 一方、被検出ガスにオゾンや塩化水素などの妨害ガスが含まれている場合には、これらオゾンや塩化水素は、ハイドライドガスや二酸化窒素に比較して作用極部材4'を構成する隔膜4の成分であるカーボンブラックの微粉末に吸着され易いため、電極触媒層13に到達することができない。

これにより、オゾンや塩化水素に起因する電解電流の発生が皆無となり、被検出ガスを高い精度で測定することができる。

[0022] (測定例)

ハイドライドガスである5ppmのジボラン(B_2H_6)、0.8ppmのゲルマン(GeH_4)、0.5ppmのアルシン(AsH_3)、8ppmのシラン(SiH_4)、0.5ppmのホスフィン(PH_3)、及び1ppmのセレン化水素(SeH_2)をそれぞれ標準ガスとして、従来の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を使用した作用極部材と、本発明の作用極部材4'を使用した電気化学式ガスセンサにより測定したところ、表1に示したように検出感度(検出出力比)は、表1に示したようにジボランに対して23倍、ゲルマンに対しては3.8倍、アルシン

に対しては2.3倍、シランに対しては3.6倍、ホスフィンに対しては2.4倍、及びセレン化水素(SeH_2)に対しては、1.8倍の感度を示した。

[0023] [表1]

ガス名/濃度	センサ出力		出力比
	本発明	従来品	
B_2H_6 / 5ppm	$5.95 \mu\text{A}$	$0.26 \mu\text{A}$	23倍
GeH_4 / 0.8ppm	$0.57 \mu\text{A}$	$0.15 \mu\text{A}$	3.8倍
AsH_3 / 0.5ppm	$1.36 \mu\text{A}$	$0.59 \mu\text{A}$	2.3倍
SiH_4 / 8ppm	$3.72 \mu\text{A}$	$1.02 \mu\text{A}$	3.6倍
PH_3 / 0.5ppm	$1.60 \mu\text{A}$	$0.67 \mu\text{A}$	2.4倍
SeH_2 / 1ppm	$6.62 \mu\text{A}$	$3.60 \mu\text{A}$	1.8倍

[0024] また、濃度0.5ppmのアルシン(AsH_3)、8ppmのシラン(SiH_4)、及び0.5ppmのホスフィン(PH_3)それぞれを継続的に測定して、63日目出力、257日目出力を、従来品と比較したところ、表2ないし表4に示したように本発明の出力低下率は、従来品よりもかなり小さくなり、従来品よりも長期安定性を有することが判明した。

[0025] [表2]

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$1.36 \mu\text{A}$	$1.2 \mu\text{A}$	88%
従来品	$0.59 \mu\text{A}$	$0.44 \mu\text{A}$	75%

[0026] [表3]

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$3.72 \mu\text{A}$	$3.22 \mu\text{A}$	87%
従来品	$1.02 \mu\text{A}$	$0.78 \mu\text{A}$	76%

[0027] [表4]

電極の種類	63日目出力	257日目出力	出力変化率%
本発明	$1.60 \mu\text{A}$	$1.44 \mu\text{A}$	90%
従来品	$0.67 \mu\text{A}$	$0.52 \mu\text{A}$	78%

[0028] また、2ppmの二酸化窒素(NO_2)、0.3ppmのオゾン(O_3)、及び6ppmの塩化水素(HCl)を標準ガスとして、従来の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を使用した作用極部材と、本発明の作用極部材4'を使用した電気化学式ガスセンサにより測定し

たところ、表5に示したように本発明のものは、検出感度(検出出力比)が2倍、0.04倍、及び0.32倍となった。

このように、本発明の電気化学式ガスセンサは、オゾン(O₃)に対する感度が低下する一方、二酸化窒素に対する感度が上昇するから、大気中の二酸化窒素を検出する目的で使用する場合には、オゾンによる干渉を抑えて二酸化窒素を高い感度と、精度で測定することができる。

[0029] [表5]

ガス名/濃度	センサ出力		出力比
	本発明	従来品	
NO ₂ / 2ppm	1.2 μ A	0.60 μ A	2倍
O ₃ / 0.3ppm	0.02 μ A	0.53 μ A	4%
HCL / 6ppm	1.4 μ A	4.4 μ A	32%

[0030] なお、上述の実施例においては電解液として硫酸を使用した場合について説明したが、電気化学式ガスセンサに使用可能な電解液、たとえばリン酸の水溶液、硫酸ナトリウムの水溶液、硝酸カリウムの水溶液などを使用しても、ジボラン(B₂H₆)、ゲルマン(GeH₄)、シラン(SiH₄)、アルシン(AsH₃)、セレン化水素(SeH₂)、ホスフィン(PH₃)、二酸化窒素(NO₂)を、従来の作用極部材よりも高い感度で検出することができた。

[0031] また、リチウム電池などの電解液として使用されている有機電解質であるプロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)を電解液として使用しても同様に、ジボラン(B₂H₆)、ゲルマン(GeH₄)、シラン(SiH₄)、アルシン(AsH₃)、セレン化水素(SeH₂)、ホスフィン(PH₃)、二酸化窒素(NO₂)を、従来の作用極部材よりも高い感度で検出することができた。

すなわち、電解液としてプロピレンカーボネートを使用し、0.5ppmのアルシン(AsH₃)を本発明の作用極部材を使用したセンサで測定したところ0.75 μ Aであったのに対して、従来の作用極部材を用いたセンサでは0.42 μ Aであった。

[0032] なお、上述の実施例においてはリード部7、8を用いて電極触媒層13、14を外部に導電的に引き出すようにしているが、図3に示したように容器を金属等の導電性材料からなるキャップ21、22で構成する場合には、キャップ21が隔膜4に接触するため、キャップ21に上述のリード部の機能を兼ねさせることができる。

[0033] すなわち、キャップ21、22はそれぞれ環状のパッキン23を介して液密に一体に嵌合されて容器を構成しており、一方のキャップ21には窓21aが形成されていて、この窓21aに対向するように前述の作用極として作用する電極触媒層24が形成された導電性の隔膜27が、電極触媒層24を容器内部側として配置され、電極触媒層24に接するように電解液を含浸した多孔質セラミック板25、対極として機能する電極26、及び前述と同様の導電性を有する隔膜28とを順次積層されて収容されている。なお、対極として機能する電極26は隔膜28の容器内部側の表面に一体に形成されている。

[0034] このような構造を採ることにより、特別なリード線の引き出し構造を必要とすることなく、キャップ21に電極触媒層24が形成された導電性を有する通気性隔膜24、電解液を含浸した多孔質セラミック板25、対極として機能する電極26が形成された導電性を有する通気性隔膜27を順次積層し、パッキン23により他方のキャップ21、22を封止することで、一方のキャップ21が導電性を有する通気性隔膜27を介して電極触媒層24に、またキャップ22が導電性を有する通気性隔膜28を介して電極26に導通し、特別なリード線の接続作業を必要とすることなくセンサを簡単に組み立てることができる。

[0035] 図4は、本発明の他の実施例を示すものであって、この実施例においては、図1に示した実施例における固定リング11、12に替えて電極触媒層13が形成された導電性を有する通気性隔膜4、対極として機能する電極14が形成された導電性を有する通気性隔膜5をそれぞれ絶縁性材料からなる容器33に対向するように配置し、対向する2つの平面をなすそれぞれの外面を挟むように周面に金属バンド30、31を巻回して固定したものである。

この実施例によれば、電極触媒層13、対極となる電極14は、それぞれの導電性を有する通気性隔膜4、5の導電性により金属バンド30、31と導電関係を形成するから、これら金属バンド30、31がリード部として作用する。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明によれば、ハイドライドガスに対する検出感度の向上と、塩化水素やオゾンによる干渉誤差を可及的に抑えた電気化学式ガスセンサを提供することができる。

また本発明によれば、リード部を電解液から隔離して配置するとともに、リード部と隔膜とのコンタクトを高い信頼性で確保した電気化学式ガスセンサを提供することができる。

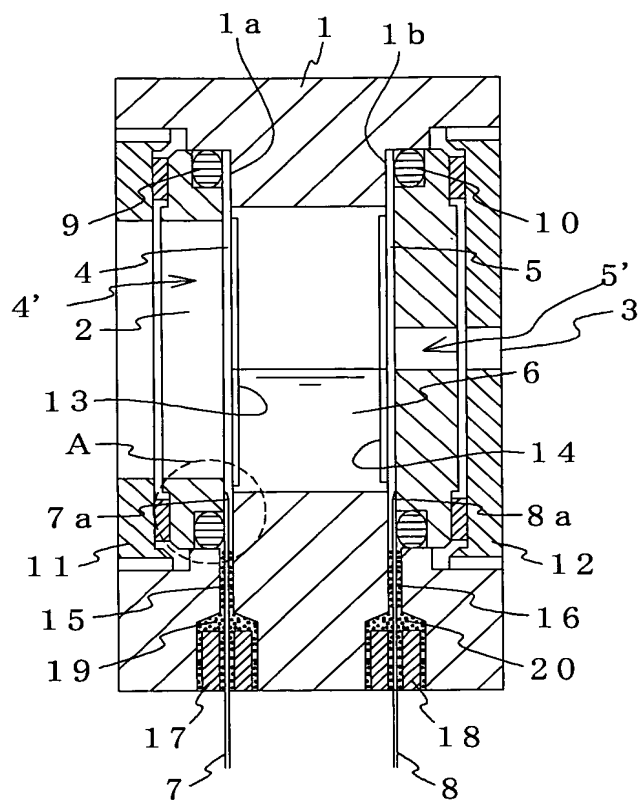
符号の説明

[0037] 1 容器 2 ガス取入口である窓 4 導電性を有する通気性隔膜 4' 作用極部材 5' 対極部材 5 通気性隔膜 14 電極 6 電解液 7、8 リード部 11、12 固定リング 13 電極触媒層 17、18 プラグ 24 電極触媒層 25 多孔質セラミック板 26 対極とし機能する電極 27、28 導電性を有する通気性隔膜 30、31 金属バンド 33 容器

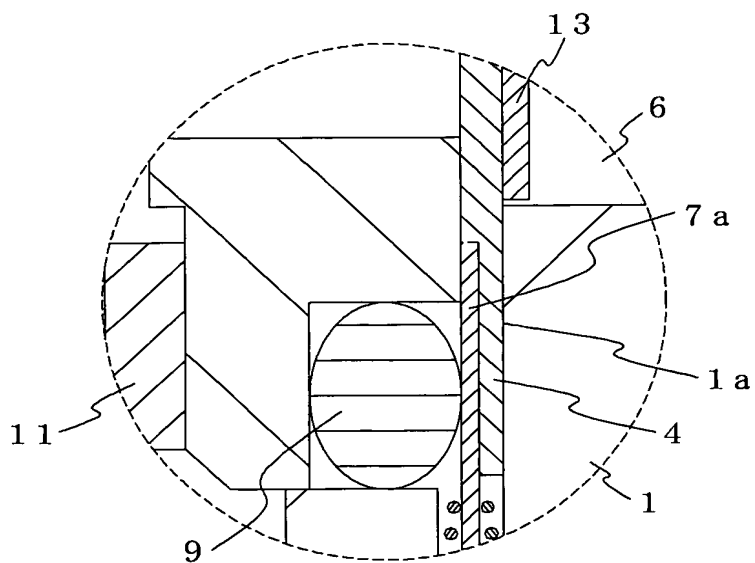
請求の範囲

- [1] 通気性隔膜を介して被検出ガスを電解液に取り込み、前記通気性隔膜に形成された電極触媒層と対極との間の流れる電解電流により被検出ガスの濃度を検出する電気化学式ガスセンサにおいて、
- 前記通気性隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成され、前記通気性隔膜の電解液側に電極触媒層を形成して構成された電気化学式ガスセンサ。
- [2] 前記被検出ガスが、ジボラン(B_2H_6)、ゲルマン(GeH_4)、シラン(SiH_4)、アルシン(AsH_3)、セレン化水素(SeH_2)、ホスフィン(PH_3)である請求の範囲1に記載の電気化学式ガスセンサ。
- [3] 前記被検出ガスが、二酸化窒素(NO_2)である請求の範囲1に記載の電気化学式ガスセンサ。
- [4] 上記電解液が、硫酸である請求の範囲1に記載の電気化学式ガスセンサ。
- [5] 上記電解液の濃度が1乃至11.5mol/dlである請求の範囲4に記載の電気化学式ガスセンサ。
- [6] 接液面側に被検出ガスと反応する作用極を備え、前記被検出ガスの透過が可能で、かつ撥水性を備えた隔膜と、電解液及び対極を収容する容器と、前記作用極及び前記対極から検出信号を取り出すリード部とからなる電気化学式ガスセンサにおいて、
- 前記隔膜が導電性を有し、前記リード部が前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、その背面を前記容器を構成する部材により前記隔膜に圧接されている電気化学式ガスセンサ。
- [7] 前記隔膜が、カーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体に構成されている請求の範囲6に記載の電気化学式ガスセンサ。
- [8] 前記容器の少なくとも一部が導電性材料により構成され、前記導電性材料の領域が、前記隔膜の前記電極の非形成面に接するように配置され、前記容器が前記リード部を兼ねる請求の範囲6に記載の電気化学式ガスセンサ。

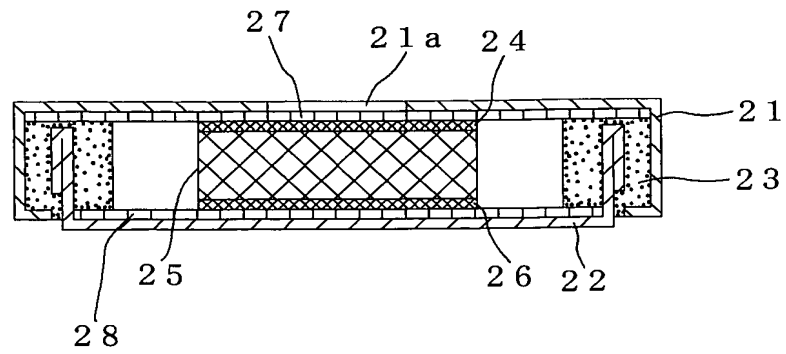
[図1]



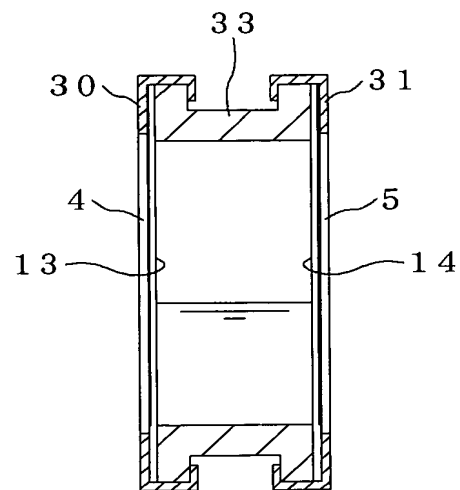
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G01N27/404, G01N27/416

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G01N27/404, G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-156285 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 May, 1987 (02.05.87), Column 4, lines 36 to 45; Fig. 2	1-3, 4, 5, 7
Y	JP 2000-9681 A (Komyo Rikagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 January, 2000 (14.01.00), Par. Nos. [0016] to [0019]; Fig. 1	1-3
Y	JP 2003-149194 A (Riken Keiki Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Par. No. [0029]	4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2005 (14.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-66957 A (Dragerwerk AG.), 05 April, 1986 (05.04.86), Page 2, upper right column, line 13 to lower left column, line 3; Fig. 1	6 7, 8
Y	JP 59-221971 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 December, 1984 (13.12.84), Page 3, lower right column, line 11 to page 4, upper left column, line 1; Fig. 3	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015885

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-5 relate to an electrochemical sensor wherein a membrane through which a gas to be sensed permeates is made of a kneaded body of a carbon black fine powder and a fluororesin fine powder.

The inventions of claims 6-8 relate to an electrochemical sensor wherein a membrane has conductivity, a lead portion is so arranged that it is in contact with a side of the membrane on which an electrode is not formed, and the rear surface of the lead portion is pressed against the membrane by a member constituting a container.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/015885

JP 62-156285 A	1987.05.02	(Family: none)
JP 2000-9681 A	2000.01.14	JP 2954174 B
JP 2003-149194 A	2003.05.21	(Family: none)
JP 61-66957 A	1986.04.05	DK 0334885 A EP 0173801 A2 DE 3432949 A US 4647363 A1 CA 1226899 A
JP 59-221971 A	1984.12.13	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N 27/404, G01N 27/416

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N 27/404, G01N 27/416

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 62-156285 A (田中貴金属工業株式会社) 1987. 05. 02, 第4欄, 第36-45行, 第2図	1-3, 4, 5, 7
Y	J P 2000-9681 A (光明理化学工業株式会社) 2000. 01. 14, 段落【0016】-【0019】, 第1図	1-3
Y	J P 2003-149194 A (理研計器株式会社) 2003. 5. 21, 段落【0029】	4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2005

国際調査報告の発送日

08. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区鍛冶関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2 J

3 4 9 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 61-66957 A (ドレーゲルヴェルク・アクチエンゲ ゼルシャフト) 1986.04.05, 第2頁右上欄第13行-左下欄第3行、第 1図	6 7, 8
Y	J P 59-221971 A (三洋化成工業株式会社) 1984.12.13, 第3頁右下欄第11行-第4頁左上欄第1 行、第3図	8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5に係る発明は、検出ガスを透過する隔膜がカーボンブラック微粉末とフッ素系樹脂微粉末との混練体により構成される電気化学式センサに関するものである。

請求の範囲6-8に係る発明は、隔膜が導電性を有し、リード部が前記隔膜の電極の非形成面に接するように配置され、その背面を前記容器を構成する部材により前記隔膜に圧接されている電気化学式センサに関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

J P	62-156285	A	1987.05.02	ファミリーなし
J P	2000-9681	A	2000.01.14	J P 2954174 B
J P	2003-149194	A	2003.05.21	ファミリーなし
J P	61-66957	A	1986.04.05	DK 0334885 A EP 0173801 A2 DE 3432949 A US 4647363 A1 CA 1226899 A
J P	59-221971	A	1984.12.13	ファミリーなし